

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-238429

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月27日

C 22 B 34/12

1 0 2

7537-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 チタン金属スポンジ製造方法及び装置

⑯ 特 願 昭59-93923

⑰ 出 願 昭59(1984)5月12日

⑱ 発 明 者 アンドリュウ・エツ アメリカ合衆国フロリダ州33940 ネイブルス トウエン  
チ・マーフィー ティーセカンド プレイス サウス ウェスト 4286

⑲ 出 願 人 メタルズ、プロダクシ アメリカ合衆国ペンシルベニア州19063 メディアカント  
ョン、リサーチ、イン リー ビレッツジ ウエイ 17  
コーポレーテッド

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 チタン金属スポンジ製造方法及び装置

2. 特許請求の範囲

1. 密閉セルシステムを用いてチタン金属スポンジを製造するに当り、

A. 熔融塩化マグネシウムを密閉セル内で電気分解によりマグネシウム金属と塩素ガスに分解して前記マグネシウム金属を前記塩化マグネシウム上の熔融層として形成するステップと、

B. 前記電気分解を終了させるステップと、

C. 次いで同一の密閉セル内で四塩化チタンを前記マグネシウム金属の熔融層と接触させて還元反応を生じさせてチタン金属スポンジと塩化マグネシウムを形成するステップと、

D. 前記チタン金属スポンジを前記密閉セルから取り出すステップと

を具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造方法。

ジ製造方法。

2. 特許請求の範囲1記載の方法において、前記電気分解の副産物として発生した塩素ガスを別の塩化処理装置内で適当な条件の下でチタン鉱石/コークス混合物と反応させて前記還元反応に使用する四塩化チタンを形成すると共にこの四塩化チタンを前記密閉セルに供給するステップを含むことを特徴とするチタン金属スポンジ製造方法。

3. 特許請求の範囲1または2記載の方法において、前記電気分解に使用される電解陽極を前記電気分解の終了後であって前記四塩化チタンとマグネシウム金属との接触前に、前記密閉セルから、セル内部を空気にふれさせることなく除去するスナップをふくむことを特徴とするチタン金属スポンジ製造方法。

4. 特許請求の範囲1または2記載の方法において、前記チタン金属スポンジを前記密閉セル内のコンテナ内に堆積させ、このコンテナを前記チタン金属スポンジのセル内からの取

- り出し前に前記密閉セル内を上昇させて、セル内部を空気にふれさせることなく前記チタン金属スポンジから塩化マグネシウムを流出させるステップを含むことを特徴とするチタン金属スポンジ製造方法。
5. 特許請求の範囲1又は2記載の方法において、前記チタン金属スポンジを前記密閉セル内のコンテナ内に堆積させ、このコンテナを前記チタン金属スポンジのセル内からの取り出し前に前記密閉セル内を上昇させて、セル内部を空気にふれさせることなく前記チタン金属スポンジから塩化マグネシウムを流出させるステップと、前記コンテナ内のチタン金属スポンジをチタン金属スポンジの取り出し前に前記密閉セルの内部を空気にふれさせることなく冷却させるステップを含むことを特徴とするチタン金属スポンジ製造方法。
6. 特許請求の範囲1又は2記載の方法において、前記還元反応の終了後に前記チタン金属スポンジを塩化マグネシウムを重力により分離するスナップをふくむことを特徴とするチタン金属スポンジ製造方法。
7. チタン金属スポンジを製造する密閉装置において、チタン鉱石をコークス及び塩素と反応させて四塩化チタンを生成する塩素処理装置と、塩化マグネシウムから電気分解によりマグネシウムと塩素を発生し得る単一セルと、前記電気分解により発生した塩素を前記塩素処理装置に供給する第1導管及び送給手段と、所定量のマグネシウム金属が前記単一セル内に塩化マグネシウム上に浮液体層として形成されたときに電気分解を停止させる電源及び接続手段と、前記塩素処理装置の四塩化チタン生成物を前記セルに、前記電気分解の終了後にのみ供給して前記セル内でマグネシウム金属の浮液体層と還元反応を生じさせてチタン金属スポンジと塩化マグネシウムを生成せしめる第2導管及び送給手段と、前記セル内で分離された還元反応生成物のチタン金属スポンジをその非反応温度まで冷却する冷却装置と、冷却したチタン金属スポンジを前記セルから取り出す装置とを具備、前記電気分解と前記還元反応とを単一セル内で、還元反応生成物が空気と反応しない温度になるまで空気にふれさせることなく行うようにしたことを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
8. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記セルの外部にあって前記分離されたチタン金属スポンジを、これから残留マグネシウム、酸化マグネシウム及び塩化マグネシウムを蒸発させるのに必要な温度まで加熱する加熱装置を具備することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
9. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記セルは上部セクション及び下部セクションと、前記下部セクション内に位置する内部コンテナを具備、前記電気分解は前記コンテナが前記下部セクションにある間に行い、前記コンテナは前記下部セクションから上部セクションへと選択的に上昇させることができ、更に電気分解が終了したときにのみ四塩化チタンを前記コンテナに導入して前記還元反応を生じさせる四塩化チタン送給装置を具備、前記コンテナは有孔底壁を具備、前記還元反応の終了後もセルを閉じたままにして前記コンテナを上部セクションに上昇させることにより還元生成物のマグネシウム金属スポンジを還元生成物の塩化マグネシウムから重力的に分離することができるようにしたことを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
10. 特許請求の範囲9記載の装置において、前記コンテナが前記下部セクションにあるときに前記コンテナ内に挿入されるグラファイト棒として形成された陽極と、前記コンテナを構成する陰極を具備することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
11. 特許請求の範囲9記載の装置において、前記セルの下部セクションを構成するグラファイトルツボから成る陽極と、前記コンテナの

延長部から成る陰極を具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

12. 特許請求の範囲1記載の装置において、前記陰極は前記セルの下部セクションを通過して下端が前記コンテナの底に連結された導電性の固体棒として形成されていることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
13. 特許請求の範囲1記載の装置において、前記陽極の下端部を囲むヒータを具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
14. 特許請求の範囲9記載の装置において、前記コンテナが前記下部セクションにあるときに前記コンテナ内に導入されるグラファイト管から成る陽極と、前記コンテナから成る陰極を具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
15. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記第2導管及び送給手段は導管に沿って離間して配置された1対のフェイルセーフ弁を具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

タン鉱石/コークス混合物を前記塩素処理装置に導入する第2送給装置を具え、該送給装置は軸方向に重畳して結合した上部および下部垂直導管と、該導管と関連する1対の互いに離間した弁と、前記混合物を前記上部導管に供給するホッパと、前記導管中の前記混合物の流動を助ける振動子を具え、該振動子は前記上部及び下部導管の一方に配置されていることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

20. 特許請求の範囲1記載の装置において、前記下部セクションに電気的に結合された電力入力端子を具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
21. 特許請求の範囲19記載の装置において、前記上部及び下部導管は一方が他方に部分的に挿入されたものとし、前記弁のうち上部の弁が開いて前記下部導管に前記混合物を充填し、かかる後にこの弁が閉じ下部の弁が開いて前記下部導管の中味が前記塩素処理装置に

装置。

16. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記第2導管及び送給手段に沿って前記塩素処理装置と前記セルとの間に、前記四塩化チタンを前記セルに供給する前に精製するスチルを具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
17. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記上部セクションは細長い円筒状の管を具えることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
18. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記上部セクションはカバーで封止され、前記第1導管及び送給手段は前記カバーを通して結合され、且つ前記塩素処理装置と前記上部セクションとの間に配置された膨張室及び弁を具え、前記第1導管及び送給手段内のサージ圧力を抑圧するようにしたことを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
19. 特許請求の範囲7記載の装置において、チ

開放されるように構成されていることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

22. 特許請求の範囲21記載の装置において、前記上部導管は前記下部導管より大きい容積を有することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。
23. 特許請求の範囲7記載の装置において、前記セルはその中に形成されたチタン金属スポンジがチタンの空気反応温度より低い温度まで冷却されるまで空気から絶縁され、前記コンテナは所定量の熔融塩化マグネシウムを保持し、前記コンテナは有孔床板、陽極電極及び陰極電極を有し、これら電極は前記熔融塩化マグネシウムの電気分解を行うために前記セル内に配置されており、前記電極の一方は前記電気分解の終了時に前記セルから気密を維持しながら除去することができるようになっており、前記セルは軸方向に重畳して気密に結合した1対の上部及び下部セクションから成り、形成されたチタン金属スポンジをそ

特開昭60-238429(4)

の冷却後に取り出す際に上下に分離することができるようになっており、且つ還元反応の終了時に前記コンテナを下部セクションから少なくとも前記上部セクション近くまで上昇させる持ち上げ機構を具備していることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

24. 特許請求の範囲23記載の装置において、前記四塩化チタン送給装置は四塩化チタンと同時に不活性ガスをフラッシュントとして導入する弁を具備することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

25. 特許請求の範囲23又は24記載の装置において、前記送給装置は圧力送給装置であることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

26. 特許請求の範囲23又は24記載の装置において、前記送給装置は重力送給装置であることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

27. 特許請求の範囲27記載の装置において、

前記セルは1対の重畳した上部及び下部セクションから成り、該セルの下部セクション内に上端開口コンテナを具備、該セルの上端にキャップを具備、該キャップを貫通して前記上端開口にコンテナ内まで延在する第1電極と、前記セル内に配置された第2電極と、電源と、前記第1及び第2電極を電源に結合する回路と、塩素をチタン鉱石とコークスとの混合物と反応させて四塩化チタンを精製し得る塩素処理装置と、前記セル内での電気分解中に生ずる塩素ガスを前記混合物との反応のために前記塩素処理装置に供給する導管と、前記塩素処理装置により生成された四塩化チタンを前記キャップを通して前記コンテナに供給する送給装置と、前記コンテナに結合され前記コンテナを前記セルの上部セクションと下部セクションとの間で上昇および下降させる装置を具備、前記セルの上部及び下部セクションは還元処理及びその生成物の冷却後に分離して前記コンテナを取り出すことがで

きるようになっており、前記コンテナは電気分解及び還元処理中は下部セクション内に位置させ、還元処理及び冷却の終了後に取り出しのために上部セクション内に位置させることができるように構成されていることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

28. 特許請求の範囲29記載の装置において、前記四塩化チタンの送給装置は選択的に除去し、前記第1電極と入れ換えることができるように構成されていることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

29. 特許請求の範囲27記載の装置において、チタン鉱石とコークスの混合物は前記塩素処理装置に制御したバッチで供給することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

30. 特許請求の範囲27記載の装置において、前記四塩化チタン生成物を受け取り貯蔵する貯蔵所と、前記塩素処理装置から四塩化チタンをこの貯蔵所に送給する送給装置とを具備することを特徴とするチタン金属スポンジ製造

装置。

31. 特許請求の範囲30記載の装置において、四塩化チタンは塩素処理装置から前記貯蔵所に圧力送給により送給することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

32. 特許請求の範囲30記載の装置において、四塩化チタンは塩素処理装置から前記貯蔵所に重力送給により送給することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

33. 特許請求の範囲27記載の装置において、チタン鉱石/コークス混合物を塩素処理装置に供給する前記送給装置は前記混合物を保持するホッパと、軸方向に上下に重畳して配置された上部及び下部コラムセクションを有し、前記ホッパから前記混合物を受け入れる中空コラムと、前記コラムセクションに結合され、前記混合物と前記上部及び下部コラムセクションに順次に充填させて初めに充填された上部セクションの混合物を下部コラムセクションへ放出させ、斯かる後にこれを塩素処理装



置へ放出せしめる第1及び第2弁と、前記ホッパから前記コラムへ供給される混合物のオーバーフローを捕捉するランプと、前記ランプからオーバーフロー混合物をうけとるといえることを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

34. 特許請求の範囲33記載の装置において、前記上部コラムセクションは下部コラムセクションより大きい容積を有することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

35. 特許請求の範囲33記載の装置において、チタン鉱石/コークス混合物は前記塩素処理装置の上端部に導入することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

36. 特許請求の範囲30記載の装置において、四塩化チタン送給装置は塩素処理生成物を前記貯蔵所に送給する前にこの生成物からその中に存在する四塩化チタンより低い温度で蒸発する微量還元素を取り除く蒸溜装置をふくむことを特徴とするチタン金属スポンジ製造

装置。

37. 特許請求の範囲36記載の装置において、前記蒸溜装置は前記四塩化チタン送給装置に直列に結合された順次に動作する1対のステルを具備することを特徴とするチタン金属スポンジ製造装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

本発明はルチル鉱石から略々純粋なチタン金属スポンジを回収する方法に関するものであり、特にルチル鉱石から略々純粋なチタン金属スポンジを得る単一セル自己補給式電解方法及び装置を提供するものである。

殆どのチタン金属はその鉱石の塩素処理；発生した $TiCl_4$ の分離及び精製； $TiCl_4$ をマグネシウム、ナトリウムまたはカルシウムのような活性金属を使用してチタン金属に還元する処理及び還元用金属及び塩素を再使用のために電解的に回収する処理により生産されている。

チタン金属をその鉱石から得る他の公知の還元方法は米国特許第2205854号により提案されているクロルの方法である。

クロルの方法は四塩化チタンを溶融マグネシウム金属と不活性ガス雰囲気中で常規圧力即ち大気圧で反応させる。スチール反応容器又はルツボのライニングとして耐火金属が使用される。この耐火金属は酸化してライニングがスチール内に拡散しないようにされる。マグネシウム金属は800℃に加熱され、四塩化チタンがその上に落下される。その結果固体チタン金属と液体塩化マグネシウムが発生する。チタン金属の分離には更に時間及び費用のかかる処理が必要とされる。

米国特許第2890112号にはウインタにより、四塩化チタンの還元によりチタン金属を得るに当りマグネシウムと塩素を再使用のために回収するようにした方法が開示されている。ウインタは三元塩を溶融カルシウム-マグネシウム合金及び塩素ガスと一緒に電気分解することにより発生するナトリウム金属を使用することを示唆してい

る。塩素ガスはチタン鉱石/コークス混合物と反応する。還元反応はマグネシウムを単独で使用しない。溶融ナトリウムを使用する方法は危険であり且つ費用がかかる。

米国特許第2618549号には四塩化チタンのようなハロゲン化チタンをカセイソーダの製造に使用される水銀アマルガム塩素セルにおいて発生されるようなアルカリ金属アマルガムを用いて還元することによりチタンをその鉱石から得る方法が開示されている。電気分解で生ずる塩素を使用して酸化チタン鉱石から四塩化チタンを発生させる。

アマルガム反応体はその生成後に分離され、反応容器に四塩化チタンと一緒に加えられる。還元反応は不活性ガスの存在下において反応体を強制的に攪拌しながら行われる。反応の終了時に、生成物は重力その他の送給装置により別の炉に移される。次いでこの生成物は先ず蒸溜して水銀が追い出され、斯かる後に残留材料が1500°F以上に加熱されて塩化ナトリウムが分離される。

順次の精製行程を行うことが示唆されている。この方法は危険でしかも高価な水銀及びナトリウムを使用する必要があるのみならず、大きな装置及び加数の行程を必要とすると共にカセイソーダ生産プラントに近接させてこれに結合しなければならない。

他の既知の方法は米国特許第2556763号、同第2567838号、同第2586134号、同第2607674号、同第2621121号、同第2694653号及び同第2812250号に開示されている。

このようにルチル鉱石から還元によりチタン金属を得る方法は公知であり、酸化物の形態の鉱石を四塩化物に変換し、四塩化物をマグネシウム金属と反応させて塩化マグネシウムとチタン金属を形成することについて論じられている。このようにして生産されたチタンは鉱石から発する不純物からの十分な精製並びに生成物中に捕捉されている塩化マグネシウム及び残留マグネシウム金属の除去を必要とする。既知の方法はマグネシウム金

属を電気分解により生成する電解処理をしばしば含んでいる。この場合、マグネシウムは電気分解により生成され、セルから取り出され、精製される。精製されたマグネシウム金属は次いで四塩化チタンとの還元反応用に再び溶融される。これらの方法は、大きなエネルギーを必要とする、安全のために（特に分離及び移送する必要がある高い反応性を有するマグネシウムに対し）予防手段を必要とする、工程数が多く且つ精製に費用がかかる、原料の浪費が多く移送及び精製中に損失を生ずる等の理由のために著しく費用がかかる。

チタン鉱石をマグネシウム金属で還元する慣例の方法に固有の問題の中で特に安全の面で最も重大なものはマグネシウム金属が空気にさらされたときに生ずる。

チタンスポンジを生産する慣例の方法では還元反応の進行につれて反応セルから塩化マグネシウムを排出させる。排出された塩化マグネシウムを再使用のために電気分解してマグネシウム金属を精製し、これをセルから取り出しインゴットとし

て鍛造する。次いでこれらインゴットをスチールレトリート内に置き、溶融する。得られた溶融マグネシウムを四塩化チタンとの反応用の別の容器に転送するか、同じ容器内に供給する。

マグネシウムとの四塩化チタンの還元反応は発熱反応であり、副産物の塩化マグネシウムは約1400°Fになる。これがため塩化マグネシウムは溶融している。慣例の方法では発熱反応中に放出される熱が浪費され、即ち有効に利用されていない。

慣例の方法において生ずる別の問題は精製されたチタン金属と副産物の塩化マグネシウムとを取り出す方法にある。慣例の方法では反応容器を冷却する必要がある。冷却後、オペレタがジャックハンマー等のような物理的装置を使用して固った材料を文字どおり粉々に砕く必要がある。この際、鉱石中の不純物が発熱塩素又は塩化マグネシウムと高温下で反応して危険なガスが発生するという危険も生ずる。

チタン金属の製造処理は、熱いチタン金属は空

気中の酸素、窒素及び水分と結合するため極めて精密な処理である。チタン金属は炭素及び殆どの構造金属とも結合する。耐火材料も酸素を含有するために損傷を受ける。発生する汚染物質は得られるチタン金属を硬くもろいものにして殆どの用途に実用にならないものとする。一旦取り出してしまうと斯かる不純物を除去する実用的な方法はないものと思われる。ヘリウム又はアルゴンのような不活性ガスの雰囲気の下で約800℃で反応を行うと、チタンがセルの鉄と合金する程度は最低になる。それにもかからず、セルの壁と接触する金属層は多量の鉄を含み除去する必要がある。

慣例の方法では、マグネシウムインゴットを希釈酸液中にひたして表面の酸化物を除去し、次いで洗浄及び乾燥する。乾燥したマグネシウムインゴットを円筒状平底スチール容器中に置く。カバーを所定位置に溶接し、容器の漏れを検査し、漏れが検出されない場合に容器中の空気を真空除去し、次いで真空を解除してヘリウム又はアルゴンを入れる。マグネシウムインゴットを含むこの容器



コークス（炭素源）と前記ルチルチタン鉱石の混合物を以後塩素処理装置と称す容器に導入し、この容器に塩化マグネシウムの電気分解中に発生した塩素ガスを加える。

電解処理で発生したマグネシウムは単一の電解／反応セル中に残し、他方の塩素とルチル鉱石／コークス混合物との反応を塩素処理装置中で行わせる。塩素処理の生成物、四塩化チタンを電解／反応セルに供給し、マグネシウムと反応させてスポンジ状のチタン金属を発生させると共に、発生した塩化マグネシウムを前記電解／反応セルに満たす。

反応の温度は、マグネシウム金属、酸化マグネシウム、微量元素等（これらは還元反応後も残存し得る）のような不純物を蒸発（放出）するのに十分なレベルに維持されるよう制御する。別個の蒸溜処理を付加してもよい。

ルチル鉱の精製は主として塩素処理中に生じ、ここで微量元素（鉄、シリコン、ジルコニウム、アルミニウム、バナジウム及び酸化物等）がそれら

の塩化物に変換され、四塩化チタンと一緒に塩素処理装置から取り出される。取り出された四塩化チタンをマグネシウムと反応させるために電解／反応セルに入れる前に精製のために蒸溜する。前記マグネシウムはこれが発生された電解／反応セル内に保持されている。

第3A、B、C及びD図および第4A、B及びC図には本発明の特徴を有する電解／反応セルの処理工程を示してある。電解／反応セルは全体を10で示してあり、可動上部セクションおよび下部セクション14を有するスチール円筒容器又はレトリートを具えている。スチール上端開口精製物コンテナ16が下部セクション14内に配置されている。コンテナ16には底または床18が設けられ、床18に近接する壁に複数個の排出口20が設けられている。

加熱素子22が下部セクション14の周囲に設けられている。セル10の上部セクション12は下部セクション14の円周フランジ26に気密に固着される円周フランジ24を有している。上部セクション12にはカバー28が気密に固着される。カバー28は軸方

向通路30を有し、この通路内に細長いセラミック管32が挿入される。管32はその長さをこれがコンテナ16の開口上端部内まで延在するよう選択すると共にこの管をもって陽極として機能するグラファイト棒34の通路のさやを構成する。

陽極34はカバー28及びこのカバー上に気密に固着されると共に絶縁体38によりカバーから絶縁されたキャップ36を貫通して上方に突出する。キャップ36は出口40を有し、この出口は塩素処理装置に至る導管に結合することができる。リフトロッド42及び44がシール部材46を介してカバー28を貫通している。このリフトロッド42、44はコンテナ16のリムに溶接、その他の方法で結合され、第4c図に示す処理のときにはコンテナ16を上部セクション12内に持ち上げるものである。

電解／反応セル10が第4A図に示す状態にある第3A図の工程では、塩化マグネシウムがセル10の下部セクション14に充填される。セクション14は約1350°Fに加熱され、塩化マグネシウムを熔融する。液体塩化マグネシウムのレベルをコンテナ16

内のレベル1-1とする。陽極34を有する上部セクション12は下部セクション14の上に着座され、ボルトで固着される。高アンペア数の直流電圧をグラファイト陽極34とスチールコンテナ16との間に印加し、熔融塩化マグネシウムを電気分解して塩素とマグネシウム金属を発生させる。陽極側に発生する塩素ガスは陽極34を囲む管32内に捕集され、出口40から塩素処理装置に至る導管に排出される。

電解処理中に発生したマグネシウム金属はコンテナ16（陰極）の表面上に堆積し、熔融塩化マグネシウム中をその表面に向かって浮かび上がっていく。塩素ガスを排気する管32は、更に、塩化マグネシウムの表面上に浮かび上がるマグネシウム金属48が電解／反応セル19を短絡するのを阻止する絶縁体として作用する。

動作の第1サイクルにおいては、電解／反応セル10は還元剤として使用するマグネシウム金属と塩素処理装置に供給する塩素ガスを発生するための電解セルとして機能する。約80%の現在の効率では1ポンドのマグネシウムを発生するのに約



8キロワット時の電力が必要とされる。同一の電力でセル10から3ポンドの塩素ガスが発生すること勿論である。

第3A、B、C及びD図は順次の処理工程を線図的に示し、第4A、B及びC図はこれら工程におけるセルの状態を示すものである。第3A及び第4A図は電解処理の開始直前の初期工程を示す。第1サイクルは電気分解であり、熔融塩化マグネシウムのレベルをL-1で示してある。第1サイクルの終了時には総合液体レベルL-2は電解処理の開始時のレベルL-2より低くなる。このレベル変化は発生するマグネシウム1ポンド当り3ポンドの塩素がセルから排出されるためである。ここで、第3B図に示すようにマグネシウム金属48はコンテナ16内の残存する塩化マグネシウム上に浮いている点に注目されたい。

第2処理工程又はサイクルは第4A図に示す耐火管32の下端に達する十分な量の浮遊マグネシウムが発生するときに開始される。このとき、中心電極34をこれをかこむ耐火管32と一緒に取外す。

て1ポンドのチタンと4ポンドの塩化マグネシウムを発生させる。還元反応の終了時に残存する多量の塩化マグネシウムはチタン金属（スポンジ状に発生する）の上に浮いている。この還元反応の終了時にコンテナ16をセル10の下部セクション14から上部セクション12に持ち上げて、セル内部空気にふれさせることなく塩化マグネシウムを排出させることができると共に残されたチタン金属スポンジの初生体を冷却することができる。

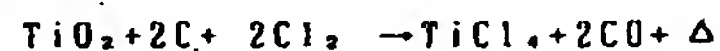
チタン金属を少なくとも800°F以下で冷却し、600°F近くの温度になったら、セル10を開くことができる。初生チタンを有するコンテナ16を取り出すことができる。チタン金属はかかる温度では反応性でなく、従ってコンテナ16とその中のチタン金属をそのまま取り出し、真空室（図示せず）内に入れ、1850°Fに加熱して、取り込まれている塩化マグネシウム並びに取り込まれているかもしれない残存するマグネシウム金属又は酸化マグネシウムを蒸発させる。慣例の冷却トラップ（図示せず）を真空管に結合してガス状の塩化マグネ

#### 特開昭60-238429(9)

複数の電解/反応セル10を用いるときは、開極32とその包囲管32の組立体を第2電解/反応セルに設置し、この第2セル10内で電解を開始させる。第4B図に示すように弁52及び管54を含む送給装置50を取り外した電極組立体の代わりに上部セクション12に結合する。送給装置50は四塩化チタンの供給源をセル10のセクション12に結合する。弁52を開き、四塩化チタンをセル10内に導入し、コンテナ16内の浮遊マグネシウム金属の表面上に落とす。不活性ガス源56からアルゴンのような不活性ガスを供給処理中フラッシュントとして使用してこれにより四塩化チタンを導入することができる。第3C図に示すようにマグネシウム金属との反応によりチタン金属が発生し、この還元反応工程におけるセル10の状態を第4B図に示す。チタン金属と塩化マグネシウムを発生するこの還元反応の終了後に、第3工程またはサイクルが開示され、四塩化チタンの注入は止められる。第2サイクルの開始時にはセル10で発生させるべきマグネシウム金属1ポンド当り4ポンドの四塩化チタンを供給し

シウム、マグネシウム金属及び酸化マグネシウムを取り入れ凝縮して回収し、プロセスにリサイクルさせることができる。

塩素処理装置は第7図に示してあり、この装置ではセル10内で塩化マグネシウムの電解により発生した塩素をリサイクルして四塩化チタンを生成する。この塩化処理装置（全体を60で示す）は1650°Fで動作し、装置をかこむ炉62により外部からこの温度にされる。



なる反応が開示すると、この反応は発熱性であるから以後は外部からの加熱は不要である。加圧送給装置66または重力送給装置64を塩素処理装置60に結合してその中に発生した四塩化チタンをセル10に導入するための特定の位置に送給する。

第5図には四塩化チタンの重力送給装置64を示してあり、第6図にはこれに代わる圧力送給装置66を示してある。重力送給装置64は多数の弁およびコンテナを含む圧力送給装置より簡単である。しかし、設置場所が比較的低い屋根を有する場合

には高さ制限のために圧力送給装置を使用する必要がある。

第5図に例示するシステムは交互に使用される1対のセル10および10'を具えている。セル10は塩化マグネシウムの電気分解が丁度終了し、そのコンテナ内に2ポンドのマグネシウムを含んでいるものとする。セル10'は準備状態にあり、その中の塩化マグネシウムが溶融されているものとする。セル10の電気分解が終了したとき、電力がセル10から10'にスイッチされてセル10'の電気分解が開始される。

第5、6及び7図を参照して塩素処理装置60及び60'を含むシステムをさらに詳しく説明すると、チタン鉱はミキサ/給鉱ホッパ74においてコークス状の炭素と混合され、弁78及び80を含む給鉱装置76を経て塩素処理装置60の上部の入口81に供給される。ライン82及び84(第7図では143)は塩素処理装置60内に発生した四塩化チタンを弁88及びライン90を経て受タンク86に送給するか、或いは弁92及びライン94を経て蒸留スチル68のような精

製装置に送給する。ライン90は貯蔵/送給タンク86の入口98に入り込んでいる。タンク86はライン100により弁102を介して乾燥機104に連通し、乾燥機104は塩化カルシウムのベッドを含んでいる。弁106はライン108及び110を経て排気装置112に至る通路を制御し、排気装置には不所望な成分が大気中に漏出しないようにスクラップを設けることができる。

精製装置又はスチル68は塩素処理装置60とセル10との中間に配置してある。このスチルを用いて一層純粋な四塩化チタンを発生させることができるが、この蒸溜処理は不要にすることもできる。

塩素処理装置60にいて、酸化第二鉄は塩化第二鉄に変換され、これは四塩化チタンに溶融することができず、四塩化チタンコンテナ86の底にかつ色の固体として残る。酸化ジルコニウムは四塩化ジルコニウムに変換され、これは白色の固体でスチルの凝縮管及び/又は四塩化チタン貯蔵コンテナ86の壁上に堆積される。

四塩化ジルコニウムはシステムを詰まらせ易い

ので、定期的に清掃する必要がある。四塩化ジルコニウムは水に溶けるので、定期的に水で洗浄してこれを取り除く。鉱石中の二酸化シリコンは四塩化シリコンに変換され、これは-70℃で溶融し、57℃で蒸発する。四塩化シリコンおよび四塩化チタンは互いに良く溶けるので、鉱石中のシリコンは補償処理を行わないと生成されるチタン金属中に持ち込まれる。

四塩化チタンは136℃で蒸発するが、四塩化シリコンの沸点は57℃である。四塩化チタンを貯蔵するコンテナ86を57℃以上、好適には70℃に維持する。かかる温度状態の下では、塩素処理装置60で発生した四塩化シリコンは四塩化チタンコンテナ内で凝縮せず、蒸発して排気装置112に排出される。鉱石内の酸化バナジウムは四塩化チタンバナジウム(152℃で蒸発する)に変換され、生成されるチタン中に持ち込まれる。バナジウムは不所望な不純物でなく、バナジウムがチタン生成物中に持ち込まれても重大な問題にならない。

第6図のシステムも第5図と同一の基本的なシ

ステム構成素子を具えているが、このシステムは加圧され、塩素処理装置60から四塩化チタン貯蔵タンク86'への送給が加圧送給である。塩素処理装置60は床レベル設置された支持構体114上に支持され、スチル68'も床レベルに設置される。塩素処理装置60中に発生した四塩化チタンはポンプでスチル68'に送給され、そこから電解/反応セル10のかなり上方に位置する貯蔵タンク86'に送給される。

第7図に示すように、塩素処理装置60は電気炉62に形成された通路118内に設置され且つ電気炉62の上部120から電気炉62の床122及び支持体114に形成された通路124を経て延在する耐火管から成る内部コア116を具えている。コア116の上端及び下端は上端キャップ126及び下端キャップ128で封止される。下端キャップ128は塩素注入系130を含み、これは出口134及びキャップ128の外部に突出した入口136を有する注入器132を含んでいる。入口136は電解/反応セル10からのライン140に結合される。

上端キャップ126 は一対の出口140 及び管142 と、中心に位置する入口144 を具えている。出口管142 の一方はフェイルセイフ空気ボール弁146 を介してスチルの入口150 に至るライン94に結合される。スチル68' の床の近くから延在する出口ライン152 はタンク86に導かれ、ライン154 はスクラッパ/ 排気装置112 に導かれる。塩素処理装置60は圧力送給システムには第6図に示すように設置される。中間の第2スチル154を貯蔵タンク86又は86' に至るライン152 に介挿入してこれから四塩化チタンを電解/ 反応セル10に供給することができる。

鉍石/ コークス送給システム76は重力/ 機械補助システムとするのが好適であり、円筒状のミキサ/ ホッパ74をその出口がシュート160 の入口158 に至る傾斜ランプまたはベルト装置156 の上方に位置するように具えている。シュート160 の出口162 は送給管入口164 に向けられている。電気振動装置166 及び168 がベルト装置156 の上及び送給管164 の上部に配置され、鉍石/ コークス混

弁80が開いて単位量の混合物をその下の管173 を経て塩素処理装置60' に落す。上部管区分170 を2個の弁間の容積より小さい容積にすることにより、この区分が鉍石/ コークス混合物で充填されたときに弁を完全に閉じる必要がなくなる。送給量は管の容積及び弁の開閉サイクル速度により制御することができること勿論である。ランプ176 からのオーバフロー鉍石/ コークス混合物はオーバフロー捕集器180 により受け、これをライン182 を経てホッパ174 に戻す。

本発明の2つの変形例を第8及び第9図に示す。これらの電解/ 反応セルの変形例10' 及び10'' は前述の例とは、陰極と陽極の位置が逆になっており、陽極がグラファイトルツボ184 から成るセルの外匣で構成されている点が相違する。この電極は通常のグラファイトルツボ（主としてクレージラファイトで形成されている）としてではなく、電極グレードのグラファイトから機械加工処理により形成する必要がある。

電解/ 反応セル10の陽極と陰極の相対位置を交

特開昭60-238429(11)

合物の連続送給が維持される。送給管164 は互いに連結された区分170 及び172 から成り、1 対の弁78及び80（フェイルセイフ弁）を含む。下端区分174 は塩素処理装置60' の耐火（セラミック）管116 の上端の内部81で終端する。

ルチル鉍石/ コークス混合物を塩素処理装置に供給する方法は四塩化チタンを電解/ 反応セルに供給する方法に類似するが、ここでは極めて流れ易い砂状の混合物を処理する。供給量を制御するのに使用される慣例のボール弁はこのような砂状混合物が充填している場合には十分良好に閉じない。振動装置166 の働きでボール弁より上方の送給管の区分170 がこの混合物で充填される。この区分は過剰充填され得ない。この区分は2個の弁78及び80間の管区分内の容積より小さい容積を有する。送給管のこの上部区分170 が充填されると、材料はランプ176 をオーバフローし、オーバフロー検出器178 を駆動して送給機構を停止させる。このとき弁78が開き、単位量の混合物を弁78と80との間の管区分172 に落す。次いで弁78が閉じ、

換して、電気分解処理を行うと、この場合にはチタンを生成する還元反応を同一のセル内で行うことができるのみならず、セルの上部を取り替える必要がなくなる。この構成では、空気が装置に入り込む機会が少なくなる。従って、こうして生成されるチタンは酸素含有量が低いものとなる。

グラファイトルツボ184 の床186 は電気絶縁体として作用する耐火材料の円板188 で覆い、塩素ガスが底186 に沿って発生しないようにする。塩素ガスはグラファイトルツボ184（陽極）の側面に沿って発生し、図に示すように溶融塩化マグネシウムの表面まで上昇し、上端190 に存在する。マグネシウムは陰極に発生し、表面に浮び上って管214 内に保持される。ヒータ192 をルツボ184 の周囲に設けてこれを加熱する。サーモカップル184 を設けて温度を監視する。

塩化マグネシウムはルツボ184 の外周面に設けられたヒータ192 により加熱される。塩化マグネシウムの充填はセルが第3A図のL-1 に対応するレベルまで充填されるまで続けられる。

3000 アンペアで7ボルトの直流電圧が電源からセルに供給され、電気分解が開始される。電解処理中、塩素ガスが発生し、陽極に付着し、セルから出て行く。セル内のレベルが第3図のL-2に対応するレベルに減少する時点においては、コンテナ16内の液体は殆どマグネシウムになり、コンテナ16外の液体は全て塩化マグネシウムになる。コンテナ16内の液体はコンテナがその底部に孔を有しこの孔を塩化マグネシウムが自由に通り得るので若干の塩化マグネシウムを含む。液体マグネシウムはその塩化マグネシウム上に浮上している。電気分解は所定量のマグネシウムが生ずるまで続ける。第3B図に示すレベルL-2は約2ポンドのマグネシウム金属が発生する状態を示す。4ポンドのマグネシウムを生成するには、第3B図のレベルL-2の約2倍のレベルL<sub>2</sub>でスタートすればよい。必要とされる電流は2倍、即ち6000アンペアになる。この電解処理は約4ポンドの還元剤(マグネシウム)を生成するのに約1時間を要する。コンテナ196はコンテナ16と等価なものであるが、

還元反応が終了すると、コンテナ196が管214内を上昇してコンテナ196から塩化マグネシウムを排出させる。

第9図には本発明の他の変形例10''を示し、本例セルは陰極が第8図の例で陰極として作用するグラファイトルツボ184の代わりに配置されたグラファイト管226から成る点以外はセル10''と同一である。管226は耐火台228に設置する。

陰極は下部セクション14''の床232に固着された円筒ロッド230として形成され、このロッド内には軸方向に延在する加熱素子234が設けられている。電気接続236は重質銅バスバー238により行われる。電力入力端子240はフランジボルト242の一方に結合され、カバー244はセル10''から電氣的に絶縁する。第2サーモカップル246をコンテナ196'に導入することができる。管206はキャップ207'にねじ込みにより固定することができる。本例電解/反応セルのその他の構成は第8図の例と同様である。

第5及び第6図に示すシステムは1つの塩素処

有孔底板198を具え、これに垂下円筒200が溶接により固着されている。円筒200には排出通路202が設けられている。管214は円板204で閉じられ円板204には細長い垂直管206が支持され、この管には208において電気接続されている。

セルセクション14'は1対の管210,212を互いに接合して成り、管214のさやを構成する。管214は管206が通るキャップ216を有する。

送給システム76が管206上端に結合される。管206は陰極として機能すると共に、電解処理の終了後に四塩化チタンをマグネシウムに送給する導管として作用する。還元反応中に形成された塩化マグネシウムは有孔底板198及び排出通路202を経て排出させ、ルツボ184内に保持する。管206は有孔コンテナキャップ207に固着する。

セル10''の下部セクション12''はフランジ220にばね予圧ボルト222により固定されたキャップ218を有する。ルツボ184の上端はキャップ218と当接して固着され、コネクタ224によりキャップ218を通して電気接続が行われる。

理装置60又は60'に接続された2個の反応セルを含んでいる。3個の反応セルを1個の塩素処理装置の周囲に120°間隔で配置することができる。この場合、2個のセルを使用している間に第3のセルの保守、即ち清掃等を行うことができる。1個の電源によりこれらセルを連続的に働かせてマグネシウムと塩素を連続的に発生させることができる。セル内のチタンの生成は、生成物コンテナが十分一杯になるまで連続的に行う。装置の生産量はこれに供給する電力により制御することができる。

チタンスポンジは真空中で1750~1800℃に加熱する慣例の方法で精製する。真空中においてこの温度ではチタンスポンジ中のH<sub>2</sub>O及びマグネシウムが蒸発する。これらは前述したように回収してセルに戻す。

第5及び第6図のシステムに使用する弁は全て空気フェイルセーフ設計のものとする。これら弁は空気圧で開き、ばねで閉じる。これがため、空気圧又は電氣的故障が生じたときは弁は閉じる。こ



れら弁は全ての部分がテフロンシールを有するステンレススチール部品から成るものとする。このタイプの弁は液体又は気体の四塩化チタン( $TiCl_4$ )を処理するのに適度であると共に塩素ガスにも好適であることが確かめられている。

第5及び第6図においてセル10'が、電解サイクルが終了し、 $TiCl_4$ の導入前の洗浄サイクル中であるものとする。この洗浄サイクルの終了時には弁250及び252は閉じている。他の全ての弁は前述した状態にある。 $TiCl_4$ の導入のために、第1弁250が短時間開く。これにより $TiCl_4$ が弁250及び252間の管区分254を充填する。次いで弁250が閉じる。弁250が閉じると弁252が開く。これにより2個の弁間の $TiCl_4$ が下方のセル内に落下し、従って溶融マグネシウムの表面上に落ちる。次いで弁252が閉じる。弁250が再び短時間開き、次いで閉じて2個の弁間の管区分内に $TiCl_4$ を再び充填する。弁250が(再び)閉じると、弁252が開いて $TiCl_4$ を下方のセルに再び供給することができる。こうして $TiCl_4$ を下方のセルに制御し

た割合で供給することができる。この割合は弁250及び252間の管区分の体積とこれら弁を開閉するサイクルにより決まる。四塩化チタン( $TiCl_4$ )を供給する理想的な割合を決定するために、サーモカップル246'をモニタする。セル10、10'、10''及び10'''の下部セクションを1500°F以下に維持する。

弁250及び252の周期的開閉が不良になり、両方の弁が同時に開く場合にはセル10が爆発する恐れがある。この理由のために、セルカバー244をばね予圧ボルト242で固定する。この固定方法は2つの機能を有する。即ち(1)セル10内に発生した圧力によりヘッド全体が持ち上がり圧力を逃がす。従って、ばね保持ボルト242は安全弁として作用する。(2)ばね保持ボルト242はセルトップ244とグラファイトルツボ184との間の電気接触を良好にする作用も有する。このばね圧がないと、セル10'及び10''のスチール外匣が加熱中に長さ方向に膨張する。この長さの増大はセルトップ244とグラファイトルツボ184との間の接触を不良に

する。装置は6000アンペアの電流を流すため、良好な接触を維持する必要がある。

膨張室258に弁260を設ける。弁260は四塩化チタンがセル10'又は10''に供給されている間閉にする。その機能はコンテナ16内の溶融マグネシウム上方の区域とグラファイトルツボ184内の溶融塩化マグネシウム上方の区域との間の圧力を等しくすることにある。

単位量の四塩化チタンが弁252から溶融マグネシウムの表面上に落とされるときにサージ圧力が生ずる。サイクルのこの部分中にはおおくのことが極めて短時間のうちに起こる。第1に、四塩化チタンが高温度のために液体から気体に変化するが、同時にこれが(液体又は気体として)反応して固体のチタンスポンジと液体の塩化マグネシウムを形成する。このとき急速に常規圧力に減少する鋭いサージ圧力とセル温度の上昇が観測される。サージ圧力はセル内に問題を生ずる。セルの内部と外部を弁260で連絡してこれを補償をしない場合、サージ圧力はコンテナ16内のマグネシウム

のレベルを押し下げる。これによりマグネシウムの若干量がコンテナ16の底部からセルの外部室に押し出される。こうして押し出されたマグネシウムは製造プロセスにおいて損失になる。しかし、このマグネシウムはセルが電気分解に使用されるときに発生する塩素がこれと反応して塩化マグネシウムになるので回収される。これがため、セルはこのような事態が起こっても“自浄”作用を有する。

大容積膨張室258はサージ圧力を減衰させる働きをする。斯かるサージ圧力が問題になるときは、この手段を組み込んでサージ圧力を処理するのが好適である。耐火管は第8図又は第9図に示す位置からセルの底に下げることができる。これは四塩化チタンの供給前に行うことができる。コンテナ196は図示の位置に維持する。耐火管をこのように位置させることによりマグネシウムがサージ圧力により反応ゾーンの外部に押し出されにくくすることができる。

以上から明らかなように、本発明によれば、製造

プロセスの全ての反応性成分を密閉システム内に保つことができ、材料の移送はセル又はレトリートから塩素処理装置に移送しこれを経てセルに戻す塩素の移送のみである。これがため塩素は消費されないで、単にチタンのキャリアとして作用する。

本発明による単一電解/反応セルはマグネシウム金属を使用する種々の従来の還元プロセスに必要とされるエネルギーに比較して著しいエネルギーの節約を提供することが理解される。本発明によるプロセスにおいて還元剤として使用されるマグネシウムは一度だけ、即ちこれが電気分解されるときに熔融させるだけである。同様に、塩化マグネシウムは四塩化チタンの還元反応が発熱性であるために熔融状態になる。発生した塩化マグネシウムは約1400°Fの温度レベルで得られ、これを熔融状態で電気分解することができる。

慣例の方法では電気分解を進めてマグネシウム金属を生成し、これを取り出しインゴットとして鋳造する。この場合には、四塩化チタンをマグ

ネシウムと反応させるためにマグネシウムを液体にする必要があるため、マグネシウムインゴットをスチールレトリート内に入れこれを熔融させる必要がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明システムと関連する化学反応並びに反応体と生成物との関係を示す図、

第2図はルチル鉱石から高純度のチタン金属スポンジを得る本発明システムの流れ図、

第3A, B, C及びD図は本発明システムの工程を示す線図、

第4A, BおよびC図は本発明システムの電解/反応セルの一例の第3A, B, CおよびD図に示す工程における状態を示す立面図、

第5図は本発明システムの一例を示す線図、

第6図は本発明システムの変形例を示す線図、

第7図は第5及び第6図のシステムに使用する塩素処理装置の立面図、

第8図は本発明による電解/反応セルの変形例の立面図、

第9図は本発明による電解/反応セルの他の変形例の立面図である。

10, 10', 10'', 10''' ... 電解/反応セル

12, 14; 12', 14' ... 上部及び下部セクション

16 ... 上端開生成物コンテナ (陰極)

22 ... 加熱素子

34 ... グラファイトロッド (陽極)

42, 46 ... リフトロッド

50 ... 四塩化チタン送給装置

60, 60' ... 塩素処理装置

64 ... 重力送給装置

66 ... 圧力送給装置

62 ... 電気炉

130 ... 塩素注入装置

68, 68' ... 蒸溜装置

86, 86' ... 四塩化チタン貯蔵タンク

76 ... チタン鉱石/コークス送給装置

74 ... ホッパ

164 ... 送給管

170, 172 ... 上部セクション及び下部セクション

78, 80 ... 弁

166, 168 ... 振動子

176 ... ランプ

180 ... 捕集器

184 ... グラファイトルツボ (陽極)

192 ... ヒータ

196, 196' ... コンテナ

206 ... 四塩化チタン送給管 (陰極)

226 ... グラファイト管 (陽極)

230 ... 円筒ロッド (陰極)。

